

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

St 09/943648

# 4  
C-7

3/29/02

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 100 42 771.5

**Anmeldetag:** 31. August 2000

**Anmelder/Inhaber:** SCHOTT GLAS,  
Mainz/DE

**Bezeichnung:** Verfahren und Vorrichtung zur Steuerung und  
Einstellung des Redoxzustandes von Redox-  
Läutermitteln in einer Glasschmelze

**IPC:** C 03 B 5/225

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 30. August 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Brand

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Steuerung und Einstellung des Redoxzustandes von Redox-Läutermitteln in einer Glasschmelze,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß während des Einschmelzvorgangs im wesentlichen Sauerstoffgas durch die Glasschmelze geblasen wird.
2. Verfahren zur Steuerung und Einstellung des Redoxzustandes von Redox-Läutermitteln in einer Glasschmelze,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß im Einschmelzbereich eines kontinuierlich betriebenen Schmelzaggregats im wesentlichen Sauerstoffgas durch die Glasschmelze geblasen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß das Sauerstoffgas mittels Blasdüsen, insbesondere von unten nach oben, durch die Glasschmelze geblasen wird.
4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß das Sauerstoffgas im Bereich unterhalb des auf der Glasschmelze aufschwimmenden Gemegeteppichs durch die Glasschmelze geblasen wird.
5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß auf den Zusatz von Nitrat-Verbindungen zur Glasschmelze im wesentlichen verzichtet wird.
6. Vorrichtung zur Steuerung und Einstellung des Redoxzustandes von Redox-Läutermitteln in einer Glasschmelze,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß im Einschmelzbereich eines Schmelzaggregats Blasdüsen zum Einblasen von Sauerstoffgas durch die Glasschmelze angeordnet sind.

## **Verfahren und Vorrichtung zur Steuerung und Einstellung des Redoxzustandes von Redox-Läutermitteln in einer Glasschmelze**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Steuerung und Einstellung des Redoxzustandes von Redox-Läutermitteln in einer Glasschmelze.

Unter Läuterung versteht man in Bezug auf Glasschmelzen die Entfernung von Gasblasen aus der Schmelze. Um höchste Fremdgas- und Blasenfreiheit zu erzielen, bedarf es der gründlichen Durchmischung und Entgasung des geschmolzenen Gemenges.

Das Verhalten von Gasen bzw. von Blasen in einer Glasschmelze sowie deren Entfernung ist beispielsweise in „Glastechnische Fabrikationsfehler“, herausgegeben von H. Jebsen-Marwedel und R. Brückner, 3. Auflage, 1980, Springer Verlag, auf den Seiten 195 ff. beschrieben.

Am häufigsten werden chemische Läuterverfahren angewendet. Ihr Prinzip besteht darin, daß der Schmelze Verbindungen zugesetzt werden, die sich zersetzen und Gase abspalten, oder Verbindungen, die bei höheren Temperaturen flüchtig sind, oder Verbindungen, die in einer Gleichgewichtsreaktion bei höheren Temperaturen Gase abgeben.

Die letzte Gruppe von Stoffen umfaßt die sogenannten Redox-Läutermittel wie beispielsweise Arsenoxid und Antimonoxid, aber auch  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}$ . Dabei werden als Redox-Läutermittel polyvalente Ionen eingesetzt, die in mindestens zwei Oxidationsstufen auftreten können, welche in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht untereinander stehen, wobei bei hohen Temperaturen ein Gas, meist Sauerstoff, freigesetzt wird.

Das Redox-Gleichgewicht der in der Schmelze gelösten Substanz läßt sich am Beispiel des Arsenoxids durch die Gleichung (I)



Darstellen.

Die Gleichgewichtskonstante K zu (I) kann wie in Gleichung (II) formuliert werden:

$$K(T) = \frac{a_{\text{As}_2\text{O}_3} \cdot p_{\text{O}_2}}{a_{\text{As}_2\text{O}_5}} \quad (\text{II})$$

In dieser Gleichung bedeuten  $a_{\text{As}_2\text{O}_3}$  und  $a_{\text{As}_2\text{O}_5}$  die Aktivitäten des Arsentri- bzw. Arsenpentoxids und  $p_{\text{O}_2}$  die Fugazität des Sauerstoffs.

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  ist stark temperaturabhängig, und über die Temperatur und die Aktivität der oxidischen Arsenverbindungen läßt sich eine definierte Sauerstoffugazität  $p_{\text{O}_2}$  einstellen.

Bei der chemischen Läuterung kann man im wesentlichen drei Läutereffekte unterscheiden:

- 1) einen primären Läutereffekt, bei dem in die Blasen, die bei der Zersetzung des Gemenges entstehen, beispielsweise  $\text{CO}_2$ -,  $\text{N}_2$ -,  $\text{H}_2\text{O}$ -,  $\text{NO}$ -,  $\text{NO}_2$ -Blasen, die Gase eindiffundieren, die bei Zersetzung der zugegebenen Läutermittel entstehen, z. B. Sauerstoffgas aus Redox-Läutermitteln;
- 2) einen sekundären Läutereffekt, bei dem eine Entgasung der Glasschmelze erfolgt, in dem es zur spontanen Bildung von Gasblasen durch die zugegebenen Läutermittel kommt, z. b.  $\text{O}_2$ -Blasen aus Redox-Läutermittel. In diese Läuterblasen könne Fremdgase wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  eindiffundieren, selbst wenn ihr Partialdruck unter  $10^5$  Pa liegt und
- 3) einen sog. Resorptionseffekt, bei dem sich nach 1) oder 2) entstandene, bei einer Temperaturerniedrigung noch in der Schmelze befindliche aufgeblähte Blasen von zum Beispiel Sauerstoff auflösen, beispielsweise beim Redox-Gleichgewicht (I) durch Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Edukts.

Die Freisetzung der Läutergase erfolgt oftmals bereits beim Einschmelzen, die Läutergase stehen für den sekundären Läutereffekt nicht mehr zur Verfügung. Es findet nur der primäre Läutereffekt statt. Übliche Redox-Läutermittel wie  $\text{As}_2\text{O}_5$  oder  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  zeigen eine effektive Läutersauerstoffabgabe zwischen  $1150^\circ\text{C}$  und  $1500^\circ\text{C}$  mit einem Maximum bei  $1220^\circ\text{C}$  bis  $1250^\circ\text{C}$ , wobei die jeweilige Sauerstoffabgabe außer von der Temperatur im wesentlichen von der Glaszusammensetzung und von der Läutermittelzusammensetzung (ein oder mehrere Läutermittel) abhängt. Es müssen, besonders für hochschmelzende Gläser, größere Mengen an Läutermittel als eigentlich notwendig eingesetzt werden, um überhaupt einen Läutereffekt zu erzielen. Die hohen Mengen an Läutermittel sind besonders bei Arsen- und Antimonoxid nachteilig, da sie stark toxisch und teuer sind. Zudem kann eine Zugabe von Läutermitteln die Eigenschaften des Glases unvorteilhaft beeinflussen sowie die Herstellungskosten - da es sich um in der Regel teure Verbindungen handelt - erhöhen.

Für eine optimale Läuterung mittels Redox-Läutermitteln wird daher versucht einen möglichst hohen Anteil des Läutermittels über den Einschmelzvorgang hinaus in der höheren Oxidationsstufe zu halten. Bei einigen Läutermitteln ist die höhere Oxidationsstufe kommerziell nicht attraktiv einsetzbar, bei anderen Läutermitteln wird die höhere Oxidationsstufe im hohen Maße schon im Gemenge reduziert. Zur Aufoxidation der einen Läutermittel bzw. zur Verhinderung der Reduktion der anderen Läutermittel, werden dem Gemenge Nitratverbindungen zugesetzt, die sich unter Sauerstofffreigabe zersetzen.

Nachteilig ist dabei, daß Nitrate relativ teure Gemengekomponenten sind die darüberhinaus bei ihrer Zersetzung umweltschädliche  $\text{NO}_x$ -Verbindungen freigeben. Nitrate sind bei einer Reduktion bis zum reinen Stickstoff eine Quelle von nur schwer läuterbaren Stickstoffblasen. Bei einer reinen Oxyflußbeheizung sind sie sogar die einzige Quelle für Stickstoffblasen aus dem Einschmelzvorgang. Die Schwierigkeit der Beseitigung gerade von Stickstoffblasen, liegt in ihrer sehr geringen Löslichkeit und Diffusionskonstante in gängigen technischen Glasschmelzen begründet.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Steuerung und Einstellung des Redoxzustandes von Redox-Läutermitteln in einer Glasschmelze zu finden, wobei die Redox-Läutermittel den Einschmelzvorgang in einer möglichst hohen Oxidationsstufe überstehen sollen und wobei möglichst auf den Zusatz von Nitraten zur Glasschmelze verzichtet werden kann.

Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung eine entsprechende Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens zu finden.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß ein Verfahren zur Steuerung und Einstellung des Redox-Zustandes von Redox-Läutermitteln in einer Glasschmelze bereitgestellt wird, bei dem während des Einschmelzvorgangs im wesentlichen Sauerstoffgas durch die Glasschmelze geblasen wird.

Bei kontinuierlich betriebenen Schmelzaggregaten, z. B. Schmelzwannen, wird bei einem erfindungsgemäßen Verfahren Sauerstoff im Einschmelzbereich des Schmelzaggregats durch die Glasschmelze geleitet.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Steuerung und Einstellung des Redoxzustandes von Redox-Läutermitteln in eine Glasschmelze weist im Einschmelzbereich eines Schmelzaggregats Blasdüsen zum Einblasen von Sauerstoff durch die Glasschmelze auf.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen lassen sich die geschilderten Nachteile des Nitrateinsatzes vollständig vermieden.

Dadurch, daß im wesentlichen Sauerstoffgas während des Einschmelzvorgangs durch die Glasschmelze geblasen wird, überstehen die Redox-Läutermittel den Einschmelzvorgang in einer möglichst hohen Oxidationsstufe und stehen somit für die eigentliche Läuterung zur Verfügung.

Zur effektiven Steuerung und Einstellung des Redoxzustands der Redox-Läutermittel wird das Sauerstoffgas mittels Blasdüsen, insbesondere von unten nach oben durch die Glasschmelze, geblasen.

Dieses Einblasen von Sauerstoffgas kann durch konventionelle Blasdüsen geschehen, wie sie in der Glasindustrie zur Verbesserung des Wärmetransportes vom Oberofen zum Glasbad schon im Einsatz sind.

Die Zahl, geometrische Verteilung und die Gasbeaufschlagung der Blasdüsen sind stark abhängig von der Glasart und anderen Erfordernissen der jeweiligen Produktionseinheit. Sie können dabei aber auch sehr gut an vorhandene Gegebenheiten und Schmelzaggregate angepaßt werden.

Bei Wannen mit Einlegevorbauten z. B. können die Verteilung und Gasbeaufschlagung der Düsen vorzugsweise so gewählt werden, daß vor und am Ende des Gemengeteppichs, jeweils zwei oder mehrere zueinander versetzt angeordnete Blasdüsenreihen quer zum Materialfluß mit einer höheren Gasbeaufschlagung betrieben werden. Die Gasmenge kann dabei beispielsweise zwischen 15 und 200 l/h liegen. Im Bereich von der Einlegewand bis zu den eben beschriebenen Blasdüsenreihen kann eine von der Ausdehnung des Gemengeteppichs abhängige Zahl von weiteren Blasdüsen verteilt werden. Die Gasbeaufschlagung dieser Düsen ist vorzugsweise geringer als bei den zuerst erwähnten Reihen. Die untere Grenze kann dabei sehr klein gewählt werden, ( $<1$  l/h) und hängt von der Dosierungsmöglichkeit der Blasdüsenkonstruktion ab. Der Abstand der einzelnen Blasdüsen untereinander und damit auch ihre Anzahl ist neben der schon erwähnten Ausdehnung des Gemengeteppichs und der Breite des Schmelzaggregates eine Funktion der Glasbadhöhe, der Gasbeaufschlagung und der Viskosität des Glases.

Typische Abstandswerte für konventionelle Blasdüsen mit Gasdurchsätzen zwischen 10 – 150 l/h und Glasständen von ca. 1m liegen im Bereich von 0,3 – 1,5 m.

Das durch die Glasschmelze geleitete Sauerstoffgas kann dabei in marktüblichen Reinheitsgeraden eingesetzt werden.

Die Blasdüsen werden vorzugsweise in den Boden unterhalb des Gemengeteppichs eines kontinuierlich betriebenen Schmelzaggregats, beispielsweise

einer Schmelzwanne, eingebaut. Die Verteilung der Blasdüsen richtet sich nach der Form des jeweiligen Gemegeteppichs. Es muß nur durch eine entsprechende Anordnung dafür gesorgt werden, daß durch das Einblasen von Sauerstoffgas und die dadurch erzeugten Strömungen innerhalb der Glasschmelze keine unaufgeschmolzenen Gemengereste in den Läuterbereich der Wanne transportiert werden.

Diese Blasdüsen werden mit Sauerstoffgas beaufschlagt, so daß der Sauerstoff aus der Nitratersetzung durch das Sauerstoffgas aus den Blasdüsen ersetzt wird.

Zusätzlich hat das Einblasen von Sauerstoffgas während des Einschmelzvorgangs den Vorteil, daß das Gemenge durch die größeren Geschwindigkeitsgradienten mit gleicher Intensität bei tieferen Temperaturen einschmilzt. Hierdurch ist es zusätzlich möglich einen größeren Anteil des Redox-Läutermittels in der höheren Oxidationsstufe über den Einschmelzvorgang hinweg für die Läuterung zu erhalten.

#### Ausführungsbeispiel:

In einer kontinuierlichen Schmelzwanne mit 900 l Einschmelzbecken wurde ein Alumosilicatglas (z. B. Schott Robax® der Firma Schott Glas) mit einem Durchsatz von 1 t/Tag erschmolzen. Über zwei Bubblingdüsen wurden insgesamt 800 l/h Sauerstoffgas zugeführt. Das Gemenge war nitratfrei. Das Glas, daß der Wanne entnommen wurde, hatte eine vergleichbare Qualität wie Glas aus Phasen mit nitrathaltigem Gemenge, ohne daß Sauerstoffgas durch die Glasschmelze geblasen wurde und war deutlich besser bezüglich der Blasenqualität als Glas aus der Referenzphasen ohne Nitrat und ohne daß Sauerstoffgas durch die Glasschmelze geblasen wurde. Während die Blasen Zahlen in der Referenzphase im Mittel bei ca. 10 Blasen pro kg Glas lagen, wurden in der Phase bei dem Sauerstoffgas während des Einschmelzvorgangs durch die Glasschmelze geblasen wird, nur ca. 3 – 5 Blasen pro kg Glas beobachtet.

### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Steuerung und Einstellung des Redoxzustandes von Redox-Läutermitteln in einer Glasschmelze geschrieben, dabei wird bei dem Verfahren während des Einschmelzvorgangs im wesentlichen Sauerstoffgas durch die Glasschmelze geblasen.